

Э. Д. Курбанова, В. А. Полухин, А. Б. Гусева, Н. С. Митрофанова

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ АТОМНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ИНТЕРФЕЙСОВ ГРАФЕНА И СИЛИЦЕНА НА ПОДЛОЖКАХ МЕТАЛЛОВ

На основе компьютерного моделирования термической эволюции интерфейсов графен/металл и силицен/металл (М: Ir, Au, Ag и др.) установлены критерии стабильности функциональных свойств этих интерфейсов при сохранении конуса Дирака, как условие достижения высоких скоростей электропереноса (включая легирование интеркалляцией калия).

Ключевые слова: *графен, ринг-кластеры, термостабильность, силицен.*

Analyzing MD simulation data on the thermic evolution of G/M, Si/M interface there have been established the specificities and criteria of functional stability of atomic, electron (conserving Dirac cone) structures, as main condition of excellent electronic properties (superconductivity including).

Keywords: *graphene, ring clusters, thermal stability, silicene.*

Опыт применения техники лучевой эпитаксии и газофазного синтеза с формированием структур монослоев и стопок графена приемлемых размеров стимулировал получение таким же методом двумерных кристаллов других полупроводников — Si, Sn и Ge [1–5]. Так на покрытых флюидной пленкой аргона поверхностях высокой чистоты — до одного атома переходных металлов, алюминия и других методом CVD для некоторых металлов удалось синтезировать как двумерные кристаллы углерода (графен) и графеновые стопки нанометровой толщины, так и двумерные кристаллы Si [3], Ge [4].

Этим же методом в реакторах «in situ» создаются упрочненные графеном материалы и более сложные композиты. На основе модифицированной теории функционала плотности сильных связей (DFT-TV) оцениваются кристаллографические характеристики интерфейсных структур (покрытий) — стыки и фракции двойниковых и *n*-границных фрагментов ринг-кластеров, грани и ориентационные углы их упаковок в покрытиях из слоистых УНТ-композиций (связок, пучков) [2]. Важным для приложений свойством слоистых композитов со структурными элементами — интерфейсных пар по типу сэндвичей, полученных при двустороннем покрытии плотноупакованными плоскостями ферромагнитных материалов (к примеру, (111)-Ni) графеновых стопок из одного или нескольких листов ($N \sim 5$), это разделение тока электронов по их спиновым состояниям [6, 7]. Именно на эффекте разделения электронов по спиновым состояниям уже в ближайшее время будут созданы не только самые емкие информационные носители, но и процессоры ПК.

Это открывает новые горизонты развития наноэлектроники, с учетом очень высокой скорости электронов в композитах (армированных графеном, Me/графен или силицидом, Me/Si) достигается под воздействием электромагнитных полей в уже производимых переключателях электропроводности и накопителях заряда (конденсаторах), фоточувствительных транзисторах, химических сенсорах и др. [2].

В представленной работе на основе результатов компьютерного моделирования [1, 2], данных газофазного синтеза [3, 5] и электронной микроскопии [5] выполнен сравнительный анализ термической эволюции и стабильности интерфейсных систем C_N/Me , Si_N/Me , структурных единиц гетероструктурно-слоистых композитов, а также течения активированных атомной динамикой процессов формирования на металлических поверхностях раздела элементарных 2D-кластеров (C_N , Si_N) в зависимости от способов их получения, характера связи и влияния природы Me подложек.

Прочность сцепления в интерфейсах инкапсулированных фуллереноподобных луковиц, нанотрубках и слоистых материалах, интенсивность атомной миграции при термоактивировании определяется в значительной степени силой формирующихся в результате сорбции разноименных связей Me-C контактной пары, которые могут быть описаны в рамках теории функционала плотности [2]. Так, при контакте переходных металлов (TMe) с графеном (G-2D-кристаллом углерода) имеет место сближение уровня Ферми до пересечения с зонами π и π^* орбиталей C (т. е. с занятыми и вакантными состояниями, разделенными уровнем Ферми и соприкасающимися с ним в графене, обладающим нулевой запрещенной зоной). И чем сильнее энергия связи (G/Ni: $E_c = -91,33 \cdot 10^2 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-2}/\text{C}$ и для Cu/G: $E_c = -24,81 \cdot 10^2 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-2}/\text{C}$), тем выше прочность на растяжение, т. е. 18,70 ГПа для Ni/G в сравнении 2,92 ГПа для Cu/G [2]. Так, механизм формирования интерфейса Cu/G со специфическими свойствами и взаимодействиями объясняется короткодействующим характером дипольно-дисперсионных сил притяжения.

Для моделирования контактных слоев поверхности переходных металлов и рингкластерной структуры были выбраны параметризованные функции версий теории функционала плотности — ЕАМ Саттона-Чена для Ni, Cu и сильной связи — «ТВ — tight binding» Клери-Розатто [2] для Pd), развитых специально для моделирования поверхности металлов, межфазных контактов — структуры TMe/G. Металлы по силе взаимодействия в интерфейсном слое с графеном условно можно разделить на два типа. Металлы VIII группы (Fe, Co, Ni) и Pd (отнесены к первому типу) формируют более сильные связи с графеном, что стабилизирует и его планарную структуру даже при нагреве [5]. В то время как Al, Cu, Ir, Ag, Au и Pt (2-го типа) являются слабо взаимодействующими, что не препятствует перестроению части sp^2 плоских координаций в стерические sp^3 , вызывающими появление не только дефектов гофрирования на плоскостях графена, но и кластерных образований со специфическими координациями — ринг-кластеров из атомов графена и d-адамов прилегающей поверхности (111).

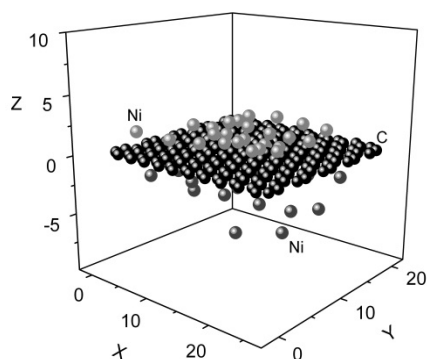


Рис. 1. Изменение в результате нагрева до 1300 К в течение 200 пс конфигурации системы графен-никель с двухсторонней суперпозицией плоскостей (111) никеля на листе графена (Ni/G1/Ni) [2]

Для диагностики температурной зависимости электропроводности Me/G-интерфейсов применяются не только двух- и четырехзондовые методы «остаточного сопротивления» (residual), также другие (transfer length [6]). Так, контактное сопротивление интерфейсов R_c оценивается с учетом полного сопротивления системы R_t (источник-сток) $R_c = 1/2 (R_t - R_G)$, где R_G — электросопротивление интерфейса Me/G, контактирующего с субстратом, (сток: back-gate) SiO_2/Si ($d_{\text{SiO}_2} \sim 90$ нм). Данные по электросопротивлению R_c для интерфейсов Me (Al, Au, Ag, Pd, Ni, Ti) в зависимости от силы тока I ($R_G = V/I$ — отношение падения напряжения ΔV к силе тока I в цепи) получены как в экспериментальных исследованиях, так и в теоретических для d-металлов и Al/G.

Термостабильность электросопротивления существенно зависит и от числа слоев в контактирующем с металлом графене (рис. 2), поскольку это сказывается на ширине перекрытия энергий валентной зоны и проводимости, $\Delta E_{\text{в-пр}}$ с увеличением от 1 мэВ при двухслойном графене до 11 мэВ для 8-слойной графеновой стопки [6]. Очевидно, что влияние термоактивации на плотность зарядоносителей в электротокке будет очень значительным при малых энергиях перекрытия по сравнению с тепловой энергией (для объемного образца графита $\Delta E_{\text{в-пр}} \sim 40$ мэВ).

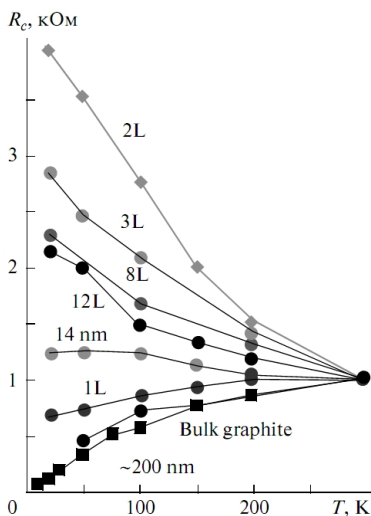


Рис. 2. Температурная зависимость нормированных значений электросопротивления $R_c(T)/R_c(297\text{ K})$ металлических пленок в контакте с графитом и графеновыми стопками из nL атомных слоев ($n = 1...12$):
 Cr/Au (10...20 нм) — с 2L, 3L, 14 нм, 200 нм графена и графита (черные квадратики);
 Ti/Au (10...20 нм) — с 8L, 12L графена;
 Ni (25 нм) — с 1L графена [6]

Анализ термостабильности интерфейсных состояний Ме/графен и Ме/силицен проводился на основе молекулярно-динамического моделирования (МД) с оценкой температурных изменений кинетических коэффициентов D_{xy} и D_z , характеризующих подвижность атомов металлов во всей исследуемой температурной области с перекоординациями в интерфейсах, отличающихся характером связей (подвижности атомов в плоскости xy отражает коэффициент D_{xy} , а вдоль нормали D_z , рассчитываемые в молекулярно-динамической модели через среднеквадратичные смещения атомов, соответственно, $\langle \Delta r_{xy}^2 \rangle$ и $\langle \Delta z^2 \rangle$). Выполнены такие исследования для пленок Cu и Ni, размещенных на Gn (т. е. с одной армирующей плоскостью или двумя: $n = 1, 2$) [2]. Результаты температурной зависимости диффузионной подвижности для интерфейсов хемосорбционного типа — с односторонним и двусторонним покрытием («сэндвич»: Ni/G/Ni, рис. 1) графена пленками Ni и адсорбционного типа взаимодействия с покрытием графена пленкой Al в интеркаляционном интерфейсе (Ni/Al/G/Ni) представлены на рис. 3.

Выявлено, что структурные изменения в подсистемах Ni-интерфейса (рис. 1) с повышением температуры связаны с ростом подвижности атомов (рис. 3, система (I)) (как и интерфейса Pd/G), и отличаются заметным эффектом термоактивированного выталкивания атомов C (рис. 3, система (II)), (при более высоких температурах, чем для Pd/G, Cu/G) при смещении атомов в контактных плоскостях металлов в зону формируемого интерфейса на основе G [2].

Так коэффициент самодиффузии в горизонтальных слоях островковых пленок Ni (D_{xy}) и в вертикальном (D_z) направлении очень незначительно изменяется вплоть до температуры 1800 К как результат сохранения связности и термостабильности атомной структуры пленок Ni, их частичного уплотнения (2-3 %) за счет влияния более сильных межатомных взаимодействий чем между атомами алюминия, с более интенсивными перемещениями.

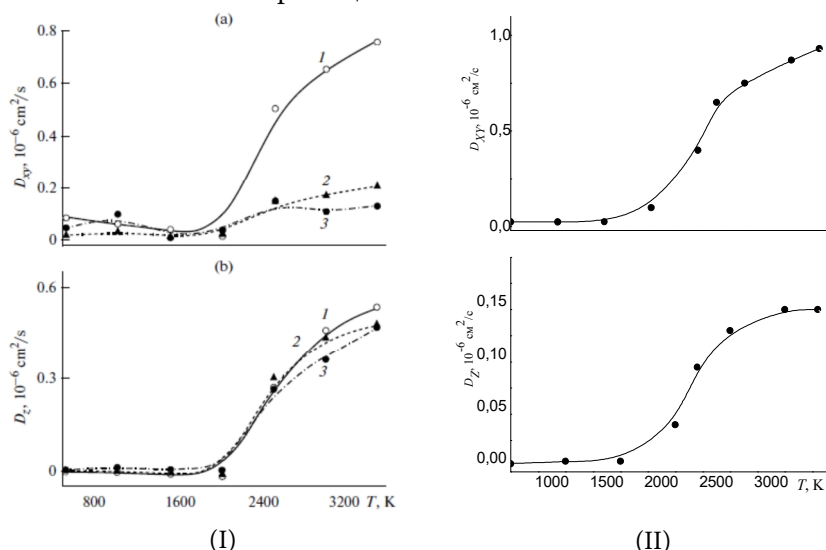


Рис. 3. Температурные изменения коэффициентов диффузии D_{xy} и D_z атомов металлов в интерфейсах:

- (I) — пленок Ni (кривые 1) при одностороннем размещении на листе графена Ni/G и двухстороннем Ni/G/Ni (кривые 2 и 3, соответственно для верхней и нижней пленок Ni) [7];
 (II) — атомов Al интеркаляционной пленки в интерфейсе Ni/Al/G/Ni [5]

Реализация теоретического прогноза возможности получения композитов с устойчивыми поверхностями раздела (стабильными интерфейсными состояниями) двумерных кристаллов кремния (силицена) на металлических подложках привела к успешному синтезу силицена с устойчивой структурой только на поверхностях (111) и (001)-Ag, (111)-Pt [3]. Они получены методом «сухой» эпитаксии со стабильной структурой поверхностей раздела (интерфейса), сформированных при сверхвысоком вакууме из осажденных двумерных кристаллов Si_N на поверхностях (111) Ag, Ir, Au, а также 2D-кластеров Ge_N на Pt, т. е. германена (и на менее дорогом Au) [6] через 4 года после теоретического предсказания самой возможности синтеза стабильного германена. Структура оказалась не вполне планарной (при суммарной толщине интерфейса Si-Me 1,6 нм), а ребристой (волнистой), но не настолько с выраженными sp^2/sp^3 гибридованными координациями, как в случае модельных ребристых Si-сфероидов (аналогов фуллерена [2]). Согласно нашим расчетам, 2D-(планарные) конфигурации нанокластеров Si_N на поверхности (111)-Ag оказались более стабильными чем 3D-полиэдры. В той же степени

и транспорт заряда в силиcene реализовывался током безмассовых высокоскоростных фермионов ($\sim 10^5 \dots 10^6$ м/с) [1–5] (учитывая линейную зависимость дисперсии энергии $E(k)$ и равенство нулю ее второй производной).

С повышением температуры и увеличением масштаба волнистого монослоя на поверхности (111)-Ag, согласно расчетам квантовой динамики, именно орбитали sp^2 стабилизируют подобные координации силицена, в то время как на (111)-Rh преобладают sp^3 -координационные связи, приводящие к существенным дефектам гофрированию и образованию 3D-координаций.

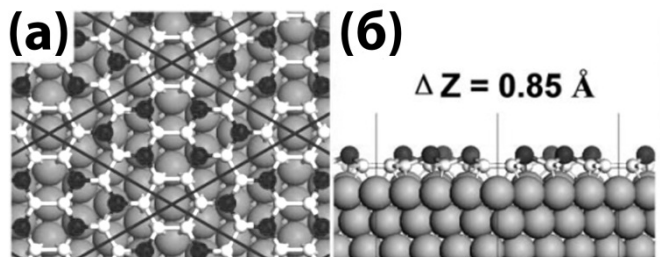


Рис. 4. Одна из трех смоделированных атомных структур силицена (I–III) [5], соответствующих координациям решеток, полученных вакуумным осаждением атомов Si на поверхность (111)-Ag [8]:

(а) — вид сверху, (б) — вид сбоку. Отклонение от поверхности (111)-Ag ($\sim 0,1$ нм) иллюстрирует размер атомов — максимально удаленные даны с увеличением и окрашены черным цветом.

Так что действительно адсорбция на поверхности (111)-Ag оказалась решающим фактором для гибридизации связей sp^2/sp^3 и достижения стабильности планарных конфигураций Si_N . Как интерфейс Ме/графен унаследовал уникальные свойства графена с незначительным сдвигом энергии Ферми (и ненулевой запрещенной зоной), так и интерфейс 2D- Si_N обладает схожими с графеном электронными характеристиками (линейной зависимостью дисперсии энергии $E(k)$), а также специфическими спектрами состояний в зоне Бриллюэна (рис. 4) (купол Дирака) [3].

Зонная структура (рис. 5в) — распределение энергий электронов силицена представлена куполом Дирака, а начало формирования запрещенной зоны под влиянием дефектов (рис. 5г) с увеличением. Направления по осям симметрии (обозначены буквами: L, M, T и др.) отвечают наибольшей симметрии рассеяния или дисперсии электронной энергии, а точка Γ характеризует наивысшую симметрию зоны Бриллюэна (гексагон над усеченным кубооктаэдром — сечение плоскостью k_x-k_x , проходящей через точку Γ).

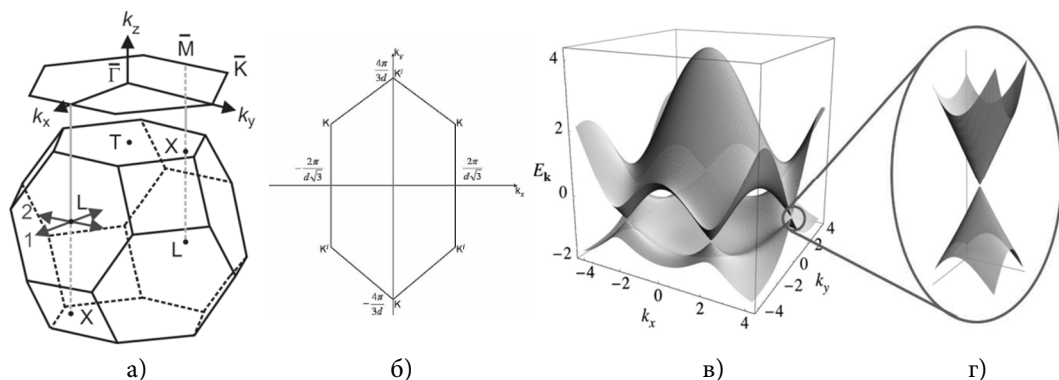


Рис. 5. Зоны Бриллюэна и зонная структура:

- а) и б) — зоны Бриллюэна в обратном пространстве волновых векторов ($k = 2/R$) для ГЦК-структуры кристалла Ag (а) (ячейка Вигнера-Зейтца — кубооктаэдр) и графена (б);
 в) — зонная структура (распределение энергий электронов силицена) в виде купола Дирака;
 г) — начало формирования запрещенной зоны под влиянием дефектов [11]

Но в отличие от графена формирование планарных π -связей в силиcene не является энергетически конкурентным в сравнении с более сильными взаимодействиями состояний $3p$ -Si и $4d$ -Ag. При этом значения углов связей α и β в гексогональных координациях испытывают флуктуационные изменения ($\alpha = 12^\circ \dots 21^\circ$, $\beta = 15^\circ \dots 118^\circ$), соответствующие состоянию sp^2/sp^3 [4]. Отметим, что спектр локальной плотности $3p$ состояний кристалла кремния характеризуется наличием на уровне Ферми псевдощели, такой же как и у графена и силицена, отражающей двойственный характер sp^2 -связей.

В отличие от адсорбционных интерфейсов графена (при контактах с Al и d-металлами Cu, Ag, Pt, Au) при формировании хемосорбционных интерфейсов графена с подложками Ni, Ti, Co, Pd посредством гибридизации состояний p_z - и d-состояний наблюдается разрушение уникальной электронной структуры — конуса Дирака графена с потерей специфических свойств проводимости [5]. Прецизионное интеркалирование межслоевой структуры (легирование) вышеуказанных интерфейсов, а Me/G/Me реализуется эпитаксиальным (или CVD) осаждением дополнительного протекторного монослоя, допирующего их электронами (т.е. как d-металлами с адсорбционными свойствами: Au, Cu, Pt, так и другими — Al или щелочными [5]). В то время как при синтезе функциональных интерфейсных пар графена и металлов, классифицируемых как физико-адсорбционные [2] с более слабыми связями (диполь-дисперсионными) электронная зонная структура графена в виде конуса Дирака сохраняется. Поэтому при получении интерфейсных композитов силицен/металл (M:Ag, Pt, Au и Ir) одной из целей проводимых исследований было установить, имеются ли возможности воспроизведения состояний конуса Дирака, учитывая волнистость структуры силицена при sp^2/sp^3 гибридизации в двух его подслоях [3].

В расчетах *ab-initio* пленок силицена на поверхностях Ag и с другими гетероструктурами результат оказался таким же — отсутствие конуса Дирака [2]. Взаимное наложение силицена с другими подложками Pt, Al и Au привело к большим параметрическим несоответствиям и отсутствию конуса Дирака. Однако при интеркаляционном легировании непосредственно в контактную зону поверхности раздела вышеперечисленных интерфейсов удалось существенно убавить взаимоотношение между подслоями силицена и снизить волнистость его структуры, разрушающей конус Дирака.

Согласно теоретическим оценкам [2] и экспериментальным данным [4] при формировании интерфейса $(31/2 \times 31/2)$ 2D-Si решетки бислойного силицена на плоскости (111)-Ag имела место сильная гибридизация орбиталей Si и Ag. Легированием интерфейса графен/Ni его межслойным расклинивающим интеркалированием щелочными металлами (M: Na, K, Cs [5]), *sp*-металлами (на примере Al, рис. 6а) и даже *d*-металлами (Au, Cu) с целью ослабления хемосорбционных связей графена с подложкой Ni (рис. 6б) удалось восстановить для графена электронные состояния конуса Дирака [5] и спин-поляризованные состояния прилегающих внутренних слоев. Наиболее эффективно интеркаляционное ослабление интерфейсных связей силицена с вышеуказанными металлами достигалось с формированием подслоя (в поверхности раздела) из щелочных атомов при размещении их под Si-гексагонами силицена.

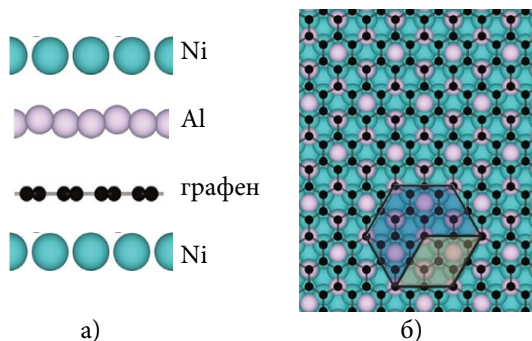


Рис. 6. Схематическое представление интеркаляционного легирования алюминием структуры интерфейса Ni/Al/G/Ni: верхние два слоя — Ni, затем Al на графене G (а), находящимся на подложке (б) — плоскости (111)-Ni

Зонная структура — распределение энергий электронов представлена куполом Дирака (рис. 5б), внизу π -состояния валентной зоны, верхняя часть — π^* -зоны проводимости, точки касания конусов (уровень энергии Ферми) — отвечают наиболее высокой баллистической (без рассеяния) электропроводности, описываемой скоростью Ферми, $v_F = 3 \cdot 10^6$ м/с — аналога «эффективной» скорости света. Она же и коэффициент пропорциональности для закона линейной зависимости дисперсии энергии фермионов $E(k) = \pm \hbar v_F \cdot k$, из которого следует

их безмассовость — положительной энергии электронов, а со знаком $(-)$ дырок (псевдочастиц с отрицательной энергией). Речь конечно идет об эффективной массе, которая в электронике определяется второй производной от $E(k)$ по вектору k . Дефекты и примеси приводят к появлению щели (запрещенных энергетических зон) в точках касания куполов и потери металлической проводимости с обретением полупроводниковых свойств.

Таким образом, структурные элементы интерфейсных пар графен/металл, как основа слоистых композитов, отличаются более высокой термостабильностью в сравнении с интерфейсом силицен/металл, плоскости которого в результате термофлуктуационных колебаний теряют устойчивость, так что изначально задаваемая гексогональная структура в результате перекоординации связей $sp^2 \rightarrow sp^3$ спонтанно самоорганизуется в искаженную 3D-тетраэдрическую сетку с потерей специфической электронной структуры (конуса Дирака). Последняя может быть эффективно восстановлена при интеркаляционном легировании пленками металлов адсорбционного типа с высоким электронным потенциалом допирования: для интерфейсных систем на основе графена — Cu, Au, Al, а силицена — пленками щелочных металлов.

Литература

1. Kosimov D. P., Dzhurakhalov A. A., Peeters F. M. Carbon Clusters: from Ring Rtructures to Nanographene // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 195414.
2. Polukhin V. A., Vatolin N. A. Stability and Thermal Evolution of Transition Metal and Silicon Clusters // *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84(5). P. 498–539.
3. Vogt P., De Padova P., Quaresima C., Avila J., Frantzeskakis E., Asensio M. C., Resta A., Ealet B., Le Lay G. Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108. P. 155501.
4. Dávila M. E., Xian L., Cahangirov S. Germanene: a Novel Two-dimensional Germanium Allotrope Akin to Graphene and Silicone // *New J. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 095002 (1–10).
5. Generalov A. V., Voloshina E. N., Dedkov Y. S. Structural and Electronic Properties of Graphene-Based Junctions for Spin-Filtering: the Graphene/Al/Ni(111) Intercalation-Like System // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 267. P. 8–11.
6. Polukhin V. A., Kurbanova E. D. Dependence of the Thermal Stability of the Interface States of d Metals (Cu, Pd, Ti, Ni) and Al with Graphene on the Character of Sorption and Diffusion Mobility in a Contact Zone // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2015. Vol. 89. № 3. P. 531–546.
7. Galashev A. Y., Polukhin V. A. Computer Investigation of the Stability & Structure of Si & SiO₂ Nanoparticles. USA, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012.